


EXPANSIVE GRAPHITE GRAIN, ITS MANUFACTURE, FUEL CELL, SEPARATOR FOR FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE

Patent Number: JP2000100453
Publication date: 2000-04-07
Inventor(s): TASHIRO AKITSUGU; SEKI TOMONORI; HASUDA HARUFUMI; FUJITA ATSUSHI
Applicant(s):: HITACHI CHEM CO LTD
Requested Patent:  JP2000100453 (JP00100453)
Application Number: JP19990100734 19990408
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M8/02 ; C01B31/00 ; C01B31/04 ; H01M8/10
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide expansive graphite grains having less residual sulfuric acid group (sulfuric acid ions) and giving no adverse effect on the hardening of a resin used concurrently or for the corrosion of a molding die even when it is used as a molding material, provide a manufacturing method, provide a fuel cell separator securing excellent gas nonpermeability, mechanical strength, electric characteristics and lightness and having no possibility of hardening the resin or corroding the molding die, provide its manufacturing method, and provide a high-performance fuel cell using the separator.

SOLUTION: The concentration of sulfuric acid ions (SO₄²⁻) in expansive graphite grains is set to 500 ppm or below. For the manufacturing method, expansive graphite powder is compressed, molded and pulverized into expansive graphite grains, and the expansive graphite grains are washed with water and dried, or the expansive graphite powder is compressed and molded, then it is heat-treated at 350 deg.C or above, and it is cooled and pulverized, or the expansive graphite powder is compressed, molded and pulverized into expansive graphite grains, then the graphite grains are heat-treated at 350 deg.C or above.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開2000-100453

(P2000-100453A)

(43) 公開日 平成12年4月7日 (2000.4.7)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

B

C 0 1 B 31/00

C 0 1 B 31/00

31/04

1 0 1

31/04

1 0 1 B

H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 8/10

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-100734

(22) 出願日 平成11年4月8日 (1999.4.8)

(31) 優先権主張番号 特願平10-209630

(32) 優先日 平成10年7月24日 (1998.7.24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 田代 了嗣

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立

化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 関 智憲

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立

化成工業株式会社山崎工場内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

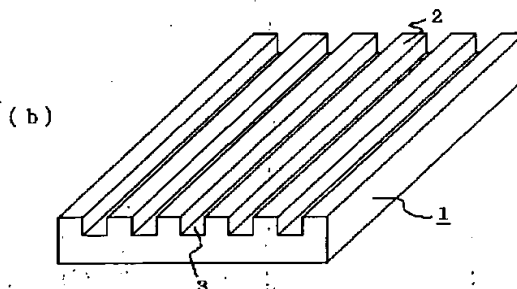
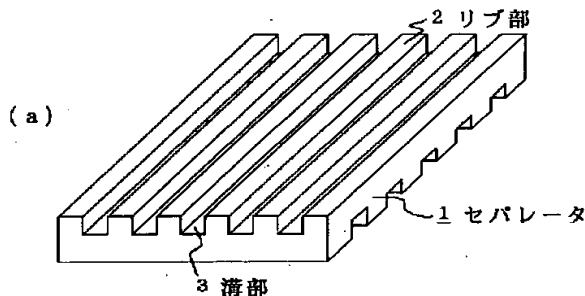
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膨張黒鉛粒子及びその製造法、燃料電池、燃料電池用セパレータ及びその製造法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 残留する硫酸基(硫酸イオン)が少なく、成形材料に用いられても、併用する樹脂の硬化に悪影響を与えたり、成形金型に腐食等の悪影響を及ぼさない膨張黒鉛粒子及びその製造法、優れたガスの不浸透性、機械強度、電気特性及び軽量化を確保し、また、樹脂の硬化性や成形金型を腐食させる問題のない、燃料電池セパレータ、その製造法並びにこのセパレータを用いた、高性能な燃料電池。

【解決手段】 膨張黒鉛粒子中の硫酸イオン (SO_4^{2-}) の濃度が500ppm以下である膨張黒鉛粒子、膨張黒鉛粉を圧縮成形した後粉碎して膨張黒鉛粒子とし、これを水で洗浄し乾燥するか、膨張黒鉛粉を圧縮成形した後350℃以上の温度で熱処理し、冷却後粉碎するか又は膨張黒鉛粉を圧縮成形した後粉碎して膨張黒鉛粒子とし、これを350℃以上の温度で熱処理することを特徴とする膨張黒鉛粒子の製造法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 膨張黒鉛粒子中の硫酸イオン (SO_4^{2-}) の濃度が500ppm以下である膨張黒鉛粒子。

【請求項2】 膨張黒鉛粉を圧縮成形した後粉碎して膨張黒鉛粒子とし、これを水で洗浄し乾燥することを特徴とする膨張黒鉛粒子の製造法。

【請求項3】 膨張黒鉛粉を圧縮成形した後350℃以上の温度で熱処理し、冷却後粉碎することを特徴とする膨張黒鉛粒子の製造法。

【請求項4】 膨張黒鉛粉を圧縮成形した後粉碎して膨張黒鉛粒子とし、これを350℃以上の温度で熱処理することを特徴とする膨張黒鉛粒子の製造法。

【請求項5】 請求項1記載の膨張黒鉛粒子又は請求項2、3若しくは4に記載される製造法により得られる膨張黒鉛粒子を含有してなる燃料電池用セパレータ。

【請求項6】 膨張黒鉛粒子が樹脂中に分散された成形体からなる請求項5記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項7】 燃料電池が、固体高分子型である請求項6記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項8】 請求項1記載の膨張黒鉛粒子又は請求項2、3若しくは4に記載される製造法により得られる膨張黒鉛粒子及び熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂を含む混合物を成形することを特徴とする燃料電池用セパレータの製造法。

【請求項9】 請求項5、6又は7に記載されるセパレータを有してなる燃料電池。

【請求項10】 固体高分子型である請求項9記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、膨張黒鉛粒子及びその製造法、燃料電池、燃料電池用セパレータ及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、膨張黒鉛粉は、天然りん片状黒鉛を強酸（硫酸）及び酸化剤で処理し、水洗、常圧乾燥、常圧で熱処理して得られる膨張黒鉛を膨張黒鉛シートに加工し、このものを粉碎、分級して製造されていた。しかし前記の工程で得られる膨張黒鉛粉は、500ppmを超える硫酸イオンを含有しているため、成形材料の一部として使用した場合、併用する樹脂の硬化を異常に促進させたり、また成形金型に腐食等の悪影響を及ぼす欠点があった。

【0003】一方、燃料電池用セパレータとして、樹脂と膨張黒鉛粉の混合物を用いて成形された成形体を使用することが検討され始めている。しかしながら、膨張黒鉛粉は、前記のような濃度の硫酸イオンを含有しているため、樹脂の硬化性に悪影響を及ぼしたり、用いた成形金型を腐食させる等の問題が発生する可能性があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】請求項1～4記載の発明は、残留する硫酸基（硫酸イオン）が少なく、成形材料に用いられても、併用する樹脂の硬化に悪影響を与えたり、成形金型に腐食等の悪影響を及ぼさない膨張黒鉛粒子及びその製造法を提供するものである。また、請求項5～10記載の発明は、燃料電池セパレータにおいて、優れたガスの不浸透性、機械強度、電気特性及び軽量化を確保し、また、樹脂の硬化性や成形金型を腐食させる問題のない、燃料電池セパレータ、その製造法及びこのセパレータを用いた、高性能な燃料電池を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、膨張黒鉛粒子中の硫酸イオン (SO_4^{2-}) の濃度が500ppm以下である膨張黒鉛粒子に関する。また本発明は、膨張黒鉛粉を圧縮成形した後粉碎して膨張黒鉛粒子とし、これを水で洗浄し乾燥することを特徴とする膨張黒鉛粒子の製造法に関する。また、本発明は、膨張黒鉛粉を圧縮成形した後350℃以上の温度で熱処理し、冷却後粉碎することを特徴とする膨張黒鉛粒子の製造法に関する。また、本発明は、膨張黒鉛粉を圧縮成形した後粉碎して膨張黒鉛粒子とし、これを350℃以上の温度で熱処理することを特徴とする膨張黒鉛粒子の製造法に関する。

【0006】また、本発明は、前記の膨張黒鉛粒子又は前記製造法により得られる膨張黒鉛粒子を含有してなる燃料電池用セパレータに関する。また、本発明は、膨張黒鉛粒子が樹脂中に分散された成形体からなる前記の燃料電池用セパレータに関する。また、本発明は、燃料電池が、固体高分子型である前記の燃料電池用セパレータに関する。また、本発明は、前記の膨張黒鉛粒子又は前記製造法により得られる膨張黒鉛粒子及び熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂を含む混合物を成形することを特徴とする燃料電池用セパレータの製造法に関する。また、本発明は、前記のセパレータを有してなる燃料電池に関する。さらに、本発明は、固体高分子型である前記の燃料電池に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の膨張黒鉛粒子は、原料黒鉛を、酸性物質及び酸化剤を含む溶液中に浸漬して黒鉛層間化合物を生成させる工程、前記黒鉛層間化合物を加熱して黒鉛結晶のC軸方向を膨張させ膨張黒鉛とする工程、前記膨張黒鉛を圧縮成形した後粉碎する工程、前記粉碎により得られる膨張黒鉛粒子を水で洗浄した後乾燥する工程を含むことにより得ることができる。使用される原料黒鉛としては特に制限はなく、天然黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解黒鉛等の高度に結晶が発達した黒鉛が好ましいものとして挙げられる。得られる特性と経済性のバランスを考慮すると天然黒鉛が好ましい。用いる天然黒鉛としては、特に制限はなく、F48C（日本黒鉛（株）製、商品名）、H-50（中越黒鉛（株）製、商品

名)等の市販品を用いることができる。

【0008】原料黒鉛の処理に用いられる酸性物質は、一般的に、硫酸、硝酸又は硫酸と硝酸との混液が使用される。酸の濃度は、95重量%以上であることが好ましい。その使用量に特に制限はなく、目的とする膨張倍率で決定されるが、例えば、黒鉛100重量部に対して100～1000重量部使用することができる。また、前記酸性物質とともに用いられる酸化剤としては、過酸化水素、塩素酸カリウム、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム等が使用できるが、過酸化水素の使用が、良好な膨張黒鉛粉を得ることができるので好ましい。過酸化水素の濃度に特に制限はないが、20～40重量%が好ましい。また、その量に特に制限はないが、黒鉛100重量部に対して過酸化水素水として5～60重量部使用することが好ましい。

【0009】膨張黒鉛とするための処理法としては、例えば、前記黒鉛を前記酸性物質の液に浸漬し、さらに前記酸化剤を添加して処理して、黒鉛層間化合物を生成させ、ついで、水洗してから急速加熱して、黒鉛結晶のC軸方向を膨張処理する方法が挙げられる。これにより、C軸方向に伸び膨張して伸びた、圧縮特性を有する各膨張黒鉛粉が、方向性なく複雑に絡み合った形態となる。

【0010】本発明の膨張黒鉛粒子は、密度が0.6g/cm³～1.8g/cm³であることが好ましく、0.7g/cm³～1.7g/cm³であることがより好ましい。この密度の膨張黒鉛粒子を得るためには、上記工程で得られた膨張黒鉛粉を、ロール、プレス等で加圧して、膨張黒鉛同士との接触を大きくして、密度が0.6g/cm³～1.8g/cm³の、例えばシート状の成形体に成形する。ついで、これを粉砕し、必要に応じて分級して膨張黒鉛粒子が製造される。ここで、前記の密度が0.6g/cm³未満の場合、電気特性の向上があまり認められず、また密度が1.8g/cm³を超える場合、成形体の製造時に大きな圧力が必要となり、作業性及び生産性が低下する傾向にある。最適密度に調整した成形体は、各種粉砕装置を用いて粉砕し膨張黒鉛粒子を得ることができる。

【0011】得られた膨張黒鉛粒子は、硫酸イオンを減少させるため、水で洗浄する。ついで、乾燥、好ましくは減圧乾燥を行う。洗浄する水の温度に制限はなく、冷水で洗浄しても、温水で洗浄してもよい。洗浄の方法に特に制限はないが、モータに攪拌羽ねを装着し、水中で膨張黒鉛粒子を攪拌する方法が好ましい。使用する水の量に制限はないが、膨張黒鉛粒子の重量に対し20～100倍が好ましい。処理時間に制限はないが、膨張黒鉛粒子に洗浄液が均一になじんでから、5～30分攪拌することが好ましい。

【0012】上記で得られた洗浄膨張黒鉛粒子は、減圧過によって容易に洗浄液と分離できる。分離した洗浄膨張黒鉛粒子は、150℃～400℃に昇温した真空乾燥器を用い、真空度700～760mmHgの条件で乾燥す

ることが好ましく、乾燥時間は特に制限はないが、30分～2時間程度乾燥することが好ましい。これにより、硫酸イオンの少ない膨張黒鉛粒子とすることができる。

【0013】上記の他に、硫酸イオンを減少させる方法としては、膨張黒鉛粉を圧縮成形した後350℃以上、好ましくは400℃以上、より好ましくは500℃以上、さらに好ましくは600～2500℃の範囲の温度で熱処理し、冷却後粉砕するか又は膨張黒鉛粉を圧縮成形した後粉砕して膨張黒鉛粒子とし、これを上記と同様の温度で熱処理する方法がある。なお、熱処理温度が350℃未満では硫酸イオンを減少させる効果がない。また、熱処理を行う雰囲気については特に制限はないが、膨張黒鉛の酸化劣化を考慮すると、比較的低コストの窒素雰囲気中で熱処理することが好ましい。

【0014】得られる膨張黒鉛粒子の粒径に特に制限はないが、セパレータを製造する際の粉末樹脂との乾式混合を考慮すると、数平均粒径で25μm以上であることが好ましく、25μm～500μmの範囲であることがより好ましく、25μm～300μmの範囲であることがさらに好ましく、25μm～200μmの範囲であることが最も好ましい。数平均粒径が25μm未満の膨張黒鉛粒子を使用した場合、成形したセパレータの機械的強度が低下する傾向にある。

【0015】こうして得られる本発明の膨張黒鉛粒子は、硫酸イオン(SO₄²⁻)の濃度が500ppm以下であり、400ppm以下とすることが好ましく、300ppm以下とすることがより好ましく、200ppm以下とすることがさらに好ましい。ここで、その濃度が500ppmを超えると、樹脂の硬化に悪影響を与えたり、成形金型に腐食等の悪影響を及ぼす。なお、硫酸イオンの濃度は、例えば、イオンクロマトグラフ測定装置を用いて定量することができる。その方法は、膨張黒鉛粒子を温水中に入れ、十分に残留硫酸イオンを抽出し、抽出後の温水中の硫酸イオン濃度をイオンクロマトグラフ測定装置を用いて定量し、計算して求めることができる。

【0016】以上のようにして得られる本発明の膨張黒鉛粒子は、硫酸イオンの濃度が低いため、燃料電池用セパレータ等の成型品、錆の発生しやすいブレーキ等の充填剤、純度が問題となるコンピュータの導電性部品等、色々な用途において有用である。

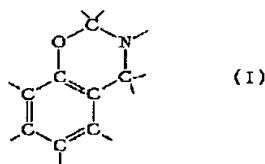
【0017】次に、本発明の燃料電池用セパレータについて説明する。本発明の燃料電池用セパレータは、前記膨張黒鉛粒子を使用して得られるものである。中でも、優れたガスの不浸透性、機械強度、電気特性及び軽量化を確保することができるので、前記膨張黒鉛粒子が、樹脂中に分散された成形体からなるものであることが好ましい。

【0018】本発明において、前記膨張黒鉛粒子と共に用いられる樹脂としては、粉状の熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂があり、その構造に特に制限はなく、例えば、

固形エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、レゾールタイプ、ノボラックタイプ等の各種フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、粉状ポリアミドイミド樹脂、フェノキシ樹脂等が使用される。これらの樹脂は必要に応じて、硬化剤、硬化促進剤、硬化触媒等を併用することができる。例えば、エポキシ樹脂は、硬化剤と硬化促進剤が併用して使用される。これらの樹脂の中で、優れた特性バランスを示し、経済性、作業性等にも優れることから、フェノール樹脂が好ましい。

【0019】フェノール樹脂としては、硬化反応時に発生ガスが少なく、成形性が良くまた良好な諸特性を有する開環重合により硬化反応するフェノール樹脂が特に好ましいものとして用いられる。開環重合により硬化するフェノール樹脂としては、粉末状の樹脂が好ましく、一般式(1)

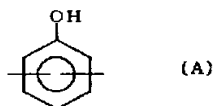
【化1】



に示されるジヒドロベンゾオキサジン環を含む樹脂が成形性、耐熱性等に優れ、好ましい。この樹脂は、加熱により開環重合反応を起こし、触媒や硬化剤を用いることなく、揮発分を発生させることなく優れた特性を持つ架橋構造を形成することができる。

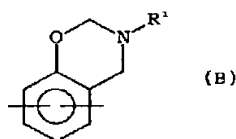
【0020】前記ジヒドロベンゾオキサジン環を含む樹脂としては、一般式(A)

【化2】



(式中、芳香環に結合する水素はヒドロキシル基のオルト位の1つを除き、置換基で置換されていてもよい)に示す化学構造単位と一般式(B)

【化3】



(式中、R¹は炭化水素基であり、芳香環に結合する水素は、置換基で置換されていてもよい)に示す化学構造単位を含むものが揮発性ガスの発生を抑制する効果が高いので好ましく、一般式(A)/一般式(B)のモル比が4/1~1/9で含むものが耐熱性等の点でより好ましい。なお、この比は、用いる材料の比率等により調整できる。

【0021】上記一般式(A)及び一般式(B)で示される化学構造単位において、芳香環に結合する水素の代わりに置換されていてもよい置換基としては特に制限はないが、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基などの炭素原子数1~10のアルキル基が好ましいものとして挙げられる。また、一般式(A)において、ヒドロキシル基のオルト位の1つは硬化反応のために水素を持つ。さらに、一般式(B)において、R¹で示される炭化水素基としては、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、置換フェニル基等の炭素原子数1~10のものが挙げられる。

【0022】前記各化学構造単位の数、1分子中に含まれる一般式(A)の数をm、一般式(B)の数をnとするときに、mが1以上、nが1以上であればよいが、数平均でm+nが3~10であることが、硬化物の特性、例えば耐熱性等の点で好ましい。

【0023】上記各化学構造単位は、互いに直接結合していてもよく、各種の基を介して結合していてもよい。このような基としては、有機基として、アルキレン基、キシリレン基等の炭化水素基などが好ましいものとして挙げられ、具体的には、

【化4】



で示される基(但し、R²は、水素原子又はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、フェニル基、置換フェニル基等の炭素原子数1~20の炭化水素基を示す)、炭素原子数5~20の鎖状アルキレン基などが挙げられる。これは、原料として用いるフェノール性水酸基を有する化合物の種類等により選択できる。

【0024】前記ジヒドロベンゾオキサジン環を含む樹脂は、例えば、フェノール性水酸基を有する化合物、ホルムアルデヒド類及び第1級アミンから合成することができる。これらの材料からジヒドロベンゾオキサジン環を含む樹脂を合成する方法としては、フェノール性水酸基を有する化合物と第1級アミンとの混合物を好ましくは70℃以上に加熱したホルムアルデヒド類中に添加して、好ましくは70℃~110℃、より好ましくは90℃~100℃で、好ましくは20分~120分反応させ、その後好ましくは120℃以下の温度で減圧乾燥する方法が挙げられる。

【0025】前記フェノール性水酸基を有する化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノール等のビスフェノール化合物、トリスフェノール化合物、テトラフェノール化合物などの低分子フェノール化合物やフェノール樹脂を挙げることができる。フェノール樹脂としては、フェノール若しくはキシレノール、トープチルフェノール、オクチルフェノール等のアルキルフェノールなどの1価のフェノール化合物、レゾルシノール、ビスフェノールA等の多価フェノール化合物と

ホルムアルデヒド類を反応させて得られるノボラック樹脂若しくはレゾール樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、メラミン変性フェノール樹脂、ポリブタジエン変性フェノール樹脂等が挙げられる。

【0026】前記ホルムアルデヒド類としては、ホルムアルデヒドの他、ホルマリン、パラホルムアルデヒドやヘキサメチレンテトラミンのようなホルムアルデヒドを発生するものを用いることもできる。第1級アミンとしては、メチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族アミン、アニリン、置換アニリン等の芳香族アミンが挙げられる。耐熱性の面からは、芳香族アミンが好ましい。

【0027】これらの配合比に特に制限はないが、例えば、フェノール性水酸基を有する化合物のヒドロキシル基（そのオルト位の少なくとも1つが水素であるもの）1モルに対し、第1級アミンを0.2〜0.9モル、ホルムアルデヒド類を第1級アミンの2倍モル量以上の比で反応させることが好ましい。

【0028】粉末状のフェノール樹脂を用いる場合、その粒度分布に特に制限はないが、膨張黒鉛粉等の炭素材料との混合性（特にドライブレンド法の場合）、成形時に於ける樹脂の流れ性を考慮すると、数平均粒径で1 μ m〜100 μ mが好ましく、5 μ m〜50 μ mが特に好ましい。

【0029】前記の膨張黒鉛粒子と前記の樹脂との配合割合は、成形性及び特性を考慮すると膨張黒鉛粒子/樹脂=95/5〜30/70（重量比）の範囲とすることが好ましく、90/10〜50/50とすることがより好ましい。ここで混合する膨張黒鉛粒子/樹脂が95/5を超える場合、成形性が悪化し、樹脂不足により機械的強度が低下する傾向があり、一方、30/70未満の場合、導電性が低下する傾向がある。

【0030】膨張黒鉛粒子及び樹脂の混合方法に特に制限はなく、樹脂が粉末状の場合、粉末樹脂を溶媒に溶解して、膨張黒鉛粒子を配合し、よく混合し、使用樹脂の反応が進行しない条件下で脱溶媒後、得られた混合体を最適な大きさに粉碎、分級する方法や膨張黒鉛粒子及び樹脂を一度に配合し、乾式で混合する方法（シエイカー、ミキサー等で溶媒なしで混合する方法）などを用いることができる。コスト及び作業性を考慮すると乾式混合法が好ましい。

【0031】得られた上記混合物は、必要に応じて作業性向上のため予備成形（混合物の体積を減少させるため、樹脂が溶融又は硬化しない温度、例えば室温で成形）し、その後、熱成形することができる。前記熱成形は通常の圧縮成形で行うことができ、例えば、140℃〜200℃に昇温したセパレータ成形用金型に、上記混合物を充填し圧力を加えたまま成形することができる。なお、成形方法としては、所望のセパレータの形状の金型を使用する方法が直接にセパレータを成形できるので

好ましいが、予め大きめの成形体を作成し、これを切削して所望の形状と大きさのセパレータにすることもできる。

【0032】本発明になる燃料電池用セパレータの大きさ、厚さ、形状等に特に制限はない。図1に、本発明の燃料電池用セパレータの一例の斜視図を示す。一般に、燃料電池用セパレータ1には、反応ガスの流路を確保するため、図1に示されるようなリブが設けられている。2はリブ部、3は溝部である。図1の（a）は両面にリブが設けられているものであり、（b）は片面にリブが設けられているものである。また、本発明になる燃料電池用セパレータは、固体高分子型、固体酸化物型、溶融炭酸塩型、アルカリ水溶液型、酸水溶液型等種々の型式の燃料電池用セパレータとして使用可能である。

【0033】燃料電池は、一般に、電解質層をはさんで燃料極及び空気極の各電極層が存在し、その両側から挟むセパレータを単位とするセルを含む。電解質としては、アルカリ水溶液型の場合は水酸化カリウム等が用いられ、酸水溶液型の場合はリン酸等が用いられ、固体高分子型の場合はイオン交換膜等が用いられ、溶融炭酸塩型の場合は炭酸リチウム等が用いられ、固体酸化物型の場合は安定化ジルコニア等が用いられる。電極の基材としては、カーボン繊維等のカーボン材などが挙げられ、必要に応じて、白金、パラジウム、銀、ニッケル等の触媒層を表面に設けたものが用いられる。燃料ガスである水素、炭化水素等は、水の分解物や天然ガス、石油、石炭、メタノール等の原料を必要に応じて水等と反応させて水素リッチな改質ガスを取り出し、これを用いることにより供給される。本発明のセパレータは中でも、固体高分子型燃料電池用として、特に好適である。

【0034】図2に固体高分子型燃料電池の一例のセルの構造を表す斜視図を示す。電池の反応を起こす最小単位のセル4は、固体高分子電解質膜5、燃料極6、空気極7の各層から構成される3層膜8と、それを両側から挟むセパレータ9a、9bにより構成されている。このように構成されたセル3が図1に示すように数段積み重ねられ、集合体としてのセルスタック10が得られる。

【0035】

【実施例】次に本発明の実施例を説明する。以下、%は重量%を意味する。

実施例1

（1）膨張黒鉛粉の製造

硫酸（濃度99%）600gと硝酸（濃度99%）200gを3リットルのガラスビーカーに入れた。このものに黒鉛F48C（固定炭素数99%以上、日本黒鉛（株）製、商品名）400gを配合し、ガラス羽根を取り付けた攪拌モータ（60rpm）で5分間攪拌し、その後過酸化水素水（濃度35%）32gを添加し、15分間攪拌した。攪拌終了後、減圧下で酸化黒鉛と酸成分を分離し、得られた酸化黒鉛を別容器に移し5リットルの水を

加え10分間攪拌し、減圧濾過で洗浄した酸化黒鉛と洗浄水を分離した。

【0036】得られた洗浄酸化黒鉛をホーロー製のバットに移し平らに均し、110℃に昇温した乾燥器に1時間放置し水分を除去した。このものを更に800℃に昇温した加熱炉で5分間熱処理して、膨張黒鉛粉を得た。前記膨張黒鉛粉を取り出し、平らに均しロールで圧縮して密度が1.0g/cm³のシートに加工し、得られたシートを粗粉碎機(ホソカワミクロン(株)製、ロートプレックス(商品名))で粉碎後、微粉碎機(株)奈良機械製作所製、自由粉碎機M-3(商品名))で粉碎し、平均粒径が150μm及び密度が1.0g/cm³の膨張黒鉛粒子90gを得た。

【0037】(2) 残留硫酸イオンの少ない膨張黒鉛粒子の製造

実施例1(1)で製造した膨張黒鉛粒子20gを1リットルのガラスビーカーに秤取り、室温(20℃)の水600gを加えガラス棒で30秒間攪拌して膨張黒鉛粒子を水になじませた後、攪拌機を使用し10分間攪拌した。攪拌終了後、ろ紙をセットしたロートをを用いて減圧濾過を行い洗浄膨張黒鉛粒子を得た。次に得られた洗浄膨張黒鉛粒子をホーローバットに移し、平らに均した後200℃に昇温した真空乾燥器に入れて、730mmHgの真空度で1時間乾燥を行い、硫酸イオンの少ない平均粒径が150μm及び密度が1.0g/cm³の膨張黒鉛粒子を得た。

【0038】実施例2

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
硫酸イオン (ppm)	185	120	153	145	523

硫酸イオンの定量；膨張黒鉛粒子1gと純水15gをテフロン耐圧容器に入れて100℃で8時間温水抽出を行った後、濾過し、その濾液を試料とした。
測定器は、イオンクロマトグラフIC-7000(横川電気(株)製)を使用した。

【0044】(3) 開環重合するフェノール樹脂(ジヒドロベンゾオキサジン環を含む樹脂)の製造

フェノール1.9kg、ホルマリン(37%水溶液)1.0kg及びしゅう酸4gを5リットルのフラスコに仕込み、環流温度で6時間反応させた。引き続き、内部を666.1Pa(50mmHg)以下に減圧して未反応のフェノール及び水を除去し、フェノールノボラック樹脂を合成した。得られた樹脂は、軟化点84℃(環球法)、3核体～多核体/2核体比92/18(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によるピーク面積比)であった。

【0045】次に合成したフェノールノボラック樹脂1.7kg(ヒドロキシル基16モルに相当)をアニリン0.93kg(10モルに相当)と混合し、80℃で5時間攪拌し、均一な混合溶液を調製した。ついで5リットルフラスコ中に、ホルマリン1.62kgを仕込み90℃

20℃の水の代わりに60℃の温水を使用した以外は、全て実施例1と同様の工程を経て、硫酸イオンの少ない平均粒径が150μm及び密度が1.0g/cm³の膨張黒鉛粒子を得た。

【0039】実施例3

実施例1と同様の工程を経て膨張黒鉛粉を製造し、シートに加工した後、該シート40gを600℃に昇温した窒素雰囲気中の実験用炉に入れ、8時間熱処理し、冷却後実施例1で用いた粉碎機で粉碎し、硫酸イオンの少ない平均粒径が150μm及び密度が1.0g/cm³の膨張黒鉛粒子を得た。

【0040】実施例4

実施例1と同様の工程を経て膨張黒鉛粉を製造し、シートに加工した後、実施例1で用いた粉碎機で粉碎して膨張黒鉛粒子とし、この膨張黒鉛粒子40gを600℃に昇温した窒素雰囲気中の実験用炉に入れ、8時間熱処理して、硫酸イオンの少ない平均粒径が150μm及び密度が1.0g/cm³の膨張黒鉛粒子を得た。

【0041】比較例1

実施例1(1)で製造した膨張黒鉛粒子を水で洗浄せず使用した。

【0042】評価

上記実施例1～4及び比較例1で製造した膨張黒鉛粒子に含まれる硫酸イオンの定量を行い、洗浄及び真空乾燥の効果を確認した。結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

に加熱し、さらに前記のノボラック/アニリン混合溶液を30分かけて少しずつ添加した。添加終了後、30分間、環流温度に保ち、しかる後に100℃で2時間666.1Pa(50mmHg)以下に減圧して縮合水を除去し、反応し得るヒドロキシル基の71モル%がジヒドロベンゾオキサジン化されたジヒドロベンゾオキサジン環を含む樹脂を得た。すなわち、上記ジヒドロベンゾオキサジン環を含む樹脂は、前記一般式(A)と一般式(B)のモル比を前者/後者で1/2.45で含むものである。

【0046】なお、前記フェノールノボラック樹脂において反応し得るヒドロキシル基の量は、下記のようにして算出したものである。すなわち、前記フェノールノボラック樹脂1.7kg(ヒドロキシル基16モルに相当)をアニリン1.4kg(16モルに相当)及びホルマリン2.59kgと反応させ、反応し得るヒドロキシル基のす

べてにジヒドロベンゾオキサジン環が導入された樹脂を合成した。過剰のアニリン及びホルマリンは乾燥中にのぞかれ、収量は3.34kgであった。このことから、前記フェノールノボラック樹脂において、反応し得るヒドロキシル基の量は14モル反応し、ジヒドロベンゾオキサジン環化したことを示している。前記で得た樹脂を、粉碎機で微粉化し、反応時発生するガスの少ない粉末フェノール樹脂を製造した。

【0047】(4) 燃料電池用セパレータの製造
実施例1〜4及び比較例1で製造した膨張黒鉛粒子64g及び前記の開環重合により反応するフェノール樹脂16gを、ビニール袋に計り取り空気を入れて袋を膨らませた状態で約1分間乾式混合を行った。

【0048】前記混合粉を、180℃に昇温した燃料電

池用セパレータ成形金型に充填し、成形温度180℃及び成形圧力（ゲージ圧：40Kg/cm²）の条件で10分間成形し、片面に2mm（高さ）のリブ状突起物を形成した縦140mm及び横180mmの燃料電池用セパレータを成形した。このものを厚さ3mmの鉄板2枚で挟み、200℃に昇温した乾燥器に入れ60分間熱処理した。

【0049】各成形体の成形性及び成形後の金型の変色について評価し、表1に示した。なお、成形性の判定は、欠けなどがなく、金型通りの完全な成形体を得られたものを○、混合粉が成形途中で硬化してしまい、完全な成形体を得られなかったものを×した。

【0050】

【表2】

表 2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
セパレータの成形性	○	○	○	○	×
金 型 の 変 色	なし	なし	なし	なし	一部白く 変色

【0051】

【発明の効果】請求項1〜4記載の膨張黒鉛粒子及びその製造法は、硫酸イオンが少なく、成形材料に用いられ、併用する樹脂の硬化に悪影響を与えたり、成形金型に腐食等の悪影響を及ぼさないものである。また、請求項5〜8記載の燃料電池セパレータ及びその製造法は、燃料電池セパレータにおいて、優れたガスの不浸透性、機械強度、電気特性及び軽量化を確保し、また、樹脂の硬化性や成形金型を腐食させる問題のないものである。また、請求項9及び10記載の燃料電池は、セパレータの優れたガスの不浸透性、機械強度、電気特性及び軽量化を確保し、また、セパレータの製造時に樹脂の硬化性や成形金型を腐食させる問題がない、高性能なものである。

【図面の簡単な説明】

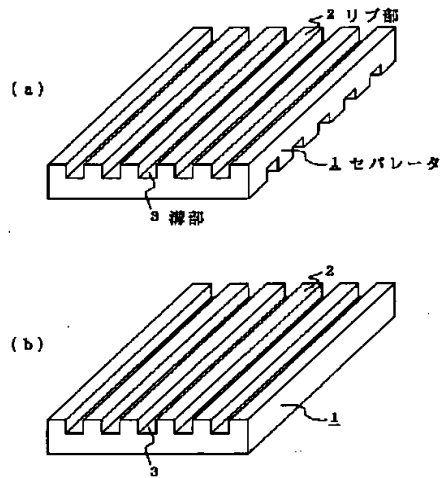
【図1】本発明の燃料電池用セパレータの一例を示す斜視図であり、(a)は両面にリブが存在するもの、(b)は片面にリブが存在するものである。

【図2】本発明の燃料電池の一例を示す斜視図である。

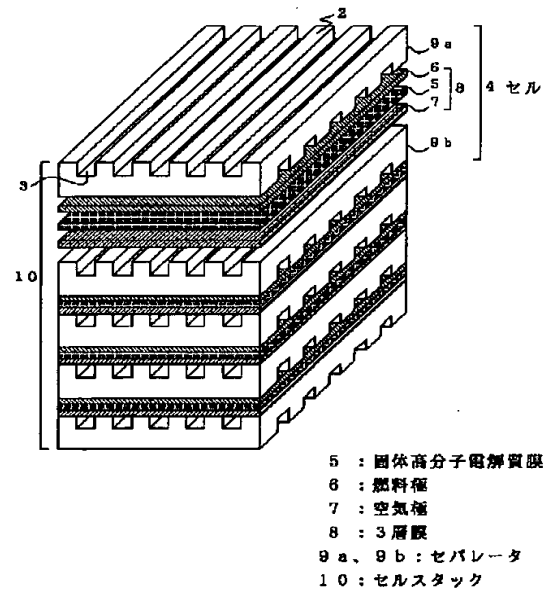
【符号の説明】

- 1 セパレータ
- 2 リブ部
- 3 溝部
- 4 セル
- 5 固体高分子電解質膜
- 6 燃料極
- 7 空気極
- 8 3層膜
- 9a、9b セパレータ
- 10 セルスタック

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 蓮田 春文
 茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立
 化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 藤田 淳
 茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立
 化成工業株式会社山崎工場内